

1. СНиП 2.01.07-85. Нормы проектирования. Нагрузки и воздействия. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1987. – 36 с.

2. Пашинський В.А. Атмосферні навантаження на будівельні конструкції для території України. – К.: УкрНДПІСК, 1999. – 195 с.

3. Деркач Т.М., Пашинський В.А. Розрахункові значення вітрового навантаження для території України // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып. 27. – К.: Техніка. – 2001. – С. 189-195.

4. ENV 1991-2-4. Eurocode 1: Basic of Desing and Actions of Structures. Part 2-4: Wind Actions. – Brussels, Belgium, CEN, European Committee for Standardization, 1994.

*Отримано 23.02.2004*

УДК 628.477

Г.М.КОЧЕТОВ, канд. хим. наук

*Киевский национальный университет строительства и архитектуры*

### **УТИЛИЗАЦИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ГЛАЗУРЯХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТОК**

Предложена ресурсосберегающая технология использования никельсодержащих гальваношламов в качестве добавок при изготовлении глазурованных покрытий для керамических изделий.

Никелирование изделий широко используется на отечественных гальванических производствах. В результате очистки никельсодержащих сточных вод на предприятиях накапливаются значительные объемы пастообразных шламов, которые в основном содержат труднорастворимые соединения никеля и других тяжелых металлов. Эти токсичные отходы, как правило, не утилизируются и складываются на предприятиях, существенно ухудшая их санитарное состояние. Даже в случае захоронения на свалках шламы неминуемо контактируют с поверхностными и грунтовыми водами, загрязняя окружающую среду. Для надежной изоляции этих токсичных отходов необходимо сооружение хранилищ, стенки которых не пропускают в грунт загрязняющие вещества. Однако такое дорогостоящее захоронение гальваношламов не рентабельно и редко применяется на практике. Поэтому особую важность приобретает создание эффективных технологий переработки шламов с повторным использованием ценных соединений никеля, природные источники которых в Украине отсутствуют.

Сведения о возможностях утилизации никельсодержащих гальванических отходов в литературе весьма ограничены. В настоящее время известен ряд методов утилизации шламов, в которых преобладают соединения железа [1, 2]: введение их в строительные материалы (бетоны, асфальтобетоны, стекла, керамику), использование в качестве

сырья для получения пигментов, ферритных материалов, катализаторов. Следует отметить, что из указанных выше наиболее перспективны методы, обеспечивающие перевод шламов в устойчивые к выщелачиванию оксидные формы [3].

Ранее нами были разработаны комплексные ресурсосберегающие технологии очистки никельсодержащих сточных вод гальванических производств [4]. Эти технологии обеспечивают регенерацию отработанных электролитов никелирования, возврат очищенных сточных вод в производство с максимальной утилизацией отходов очистки. Предложенные методы переработки никельсодержащих шламов позволяют получать ценные товарные продукты:

грунтовые эмалевые покрытия для стальных изделий [5];

соли никеля, которые могут использоваться для приготовления электролитов никелирования [6].

При невысоком содержании никеля в отходах очистки сточных вод ( $< 10$  мас. % в твердой фазе шлама) применение этих методов экономически нецелесообразно, что обуславливает необходимость создания новых эффективных технологий утилизации этих шламов.

Целью настоящей работы является разработка технологии использования никельсодержащих гальваношламов в качестве добавки в сырьевую массу глазурованных покрытий керамических изделий для замены дефицитных пигментов.

В качестве объекта исследования выбраны отходы различных промышленных предприятий Украины, которые получены в результате нейтрализации никельсодержащих сточных вод как известковым, так и содовым методом. Частицы твердой фазы в этих шламах образуют беспорядочные ячеистые структуры с большим количеством захваченной воды (97-98%). Сформированный пространственный каркас препятствует дальнейшему упорядочению структуры, вследствие чего осадки имеют высокое удельное сопротивление фильтрации ( $> 10^{12}$ ) и низкую гидравлическую крупность ( $\sim 0,1$  мм/с). Для обезвоживания таких шламов в настоящее время эффективно применяются фильтр-прессы или центрифуги. Технологические параметры этих обезвоживающих аппаратов выбираются исходя из объемов обрабатываемых шламов. Остаточная влажность кека после прессования или центрифугирования составляет 70-75%. Результаты определения состава твердой фазы кека различных шламов (в пересчете на сухое вещество) приведены в табл.1. Химический анализ образцов проводили согласно методикам, изложенным в [7].

Основой для приготовления легкоплавкой глазури с введением в ее состав гальваношламов служила фритта №24/70, которая является

одной из наиболее распространенных на отечественных предприятиях (табл.2). После обезвоживания исследуемые гальваношламы могут быть непосредственно утилизированы в составе глазури для стеновых облицовочных плиток. При необходимости транспортирования сырья дополнительно рекомендуется термическая сушка кека при 110 °С.

Таблица 1 – Химический состав гальваношламов

Оксид	Содержание, мас. %		
	шлам I	шлам II	шлам III
$SiO_2$	11,2	6,3	8,1
$Fe_2O_3$	8,9	15,5	4,2
$FeO$	2,0	3,8	-
$Al_2O_3$	3,9	2,3	2,7
$NiO$	9,5	7,6	14,2
$Cr_2O_3$	2,4	1,4	5,3
$ZnO$	4,4	5,0	7,1
$CuO$	6,2	4,1	3,2
$CaO$	-	17,3	12,8
$MgO$	-	1,8	2,9

Таблица 2 – Химический состав фритты № 24/70 (мас. %)

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	$ZrO_2$
37,6	4,6	30,0	13,3	0,7	4,1	4,2	5,5

Использование отходов гальванических производств в сырьевых материалах для получения глазурей требует корректировки шихтовой рецептуры. Известно [8, 9], что в исходной массе возможно определенное варьирование химического состава без ущерба свойствам получаемой глазури. При этом допустимы такие изменения в соотношении компонентов, при которых коэффициент линейного термического расширения  $K_T$  остается в пределах  $6,0-7,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [9]. Для теоретического расчета этого важнейшего параметра глазури применяли метод [5], который основан на аддитивной зависимости  $K_T$  от содержания в ней отдельных компонентов  $p_i$

$$K_T = \sum_{i=1}^n p_i x_i, \quad (1)$$

где  $x_i$  – значения  $K_T$  индивидуальных оксидов.

Нами разработана рецептура приготовления глазури с введением в ее состав никельсодержащего гальваношлама. При расчете сырьевой смеси учитываются те компоненты гальваношлама, которые одновременно входят в состав фритты №24/70. Компоненты не входящие в состав этой фритты, вводятся сверх 100%. Следует отметить, что эти соединения не ухудшают качества покрытия, а некоторые из них (оксиды цинка и меди) благоприятно сказываются на свойствах глазури. Рекомендуемый нами качественный и количественный состав шихты для получения глазури с использованием отходов гальванических производств приведен в табл.3. Значения  $K_T$  для предложенных нами фритт глазурей №1, №2, №3, рассчитаны по уравнению (1) и соответственно равны 69,9; 70,0; 70,0. Полученные значения находятся в допустимых пределах, которые указаны выше. Установлено, что без ущерба качеству плиточных глазурей можно вводить в их состав от 15 до 20% гальваношлама.

Таблица 3 – Состав исходных материалов для получения фритт глазурей с введением гальваношламов

Компонент	Содержание, мас. %		
	фритта №1	фритта №2	фритта №3
Борная кислота	22,1	23,7	23,0
Борат кальция	19,1	16,2	16,7
Песок кварцевый	12,7	12,9	12,8
Циркониевый концентрат	10,6	10,6	10,6
Каолин	10,5	9,1	8,9
Поташ	5,2	5,2	5,2
Сода кальцинированная	4,4	4,3	4,3
Доломит	0,4	-	-
Шлам I	15,0	-	-
Шлам II	-	18,0	-
Шлам III	-	-	18,5

Приготовление глазури осуществляется по известной методике [8]. При варке фритты из оксидов тяжелых металлов синтезируются хромиты и ферриты. В случае преобладания одного из металлов, в глазурованной смеси помимо смешанных кристаллов содержится избыточный индивидуальный оксид, который придает плитке определенный цвет. В данном исследовании благодаря избытку оксида никеля глазури имеют различный оттенок зеленого цвета в зависимости от концентрации  $NiO$ . Общая продолжительность отжига глазурованной плитки составляла 25 мин с обязательной выдержкой в течение 10 мин при максимальной температуре термообработки  $950^{\circ}C$ .

Получены гладкие однородные по цвету глазурованные покрытия толщиной ~ 0,5 мм, отвечающие действующим требованиям. Для оценки экологической безопасности покрытий изделия выдерживали в течение месяца в дистиллированной воде при комнатной температуре, после чего определяли концентрацию тяжелых металлов в воде фотометрическим методом [7]. В пределах чувствительности указанного метода анализа растворения металлов не обнаружено.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что добавка до 20 мас. % отходов очистки сточных вод гальванических производств в сырьевую массу для получения глазурованных покрытий практически не меняет величины коэффициента линейного термического расширения глазури и не ухудшает качества покрытия. Отходы гальванических производств можно также использовать при получении сырых (нефритованных) глазурей, которые приготавливаются в результате прямого смешивания компонентов. Использование гальваношламов в производстве облицовочных плиток позволяет решить проблему утилизации токсичных отходов и сократить себестоимость получаемого покрытия за счет уменьшения расхода сырьевых материалов. Поэтому внедрение разработанной нами технологии будет способствовать решению как экономических, так и экологических проблем промышленных предприятий Украины.

1. Клищенко Р.Е., Чеботарева Р.Д., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. Использование шламов гальванических производств в керамике // *Химия и технология воды*. – 2000. – № 6. – С. 26-29.

2. Тимофеева С. С., Баранов А.Н., Балаян А.Е., Зубарева Л.Д. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств // *Химия и технология воды*. – 1991. – № 1. – С. 26-29.

3. Кушка А.Н., Кочетов Г.М., Степовая Н.Г. Обезвоживание ферромагнитных шламов // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2003. – №2. – С. 52-54.

4. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Очистка сточных вод линии никелирования гальванических производств // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2003. – №5. – С. 37-40.

5. Кочетов Г.М., Емельянов Б.М., Кушка А.Н. Получение из никельсодержащих отходов материала для замены оксидов сцепления в грунтовых эмалях // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2003. – №5. – С.32-35.

6. Емельянов Б.М., Кочетов Г.М. Покращення екологічної ситуації шляхом утилізації нікельмістких відходів виробництв України // *Науково-практичні проблеми цивільної оборони в системі МНС*. – 1998. – №1. – С.55-57.

7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.

8. Канаев В.К. Новая техника строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.

9. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. – Л.: Стройиздат, 1989. – 192 с.

*Получено 29.01.2004*